

CATALYST AND METHOD FOR PURIFYING EXHAUST GAS

Patent number: JP11047605
Publication date: 1999-02-23
Inventor: AKAMA HIROSHI; KAMIKUBO MASANORI
Applicant: NISSAN MOTOR
Classification:
- international: B01J29/068; B01D53/94; B01J21/16; B01J23/44;
B01J29/072; B01J29/46; F01N3/24; F01N3/28
- european:
Application number: JP19970222976 19970806
Priority number(s): JP19970222976 19970806

Report a data error here

Abstract of JP11047605

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a catalyst for purifying exhaust gas, which exhibits excellent purifying activity against NO_x under such exhaust gas conditions that temp. and HC/NO_x ratio are relatively low by incorporating a zeolite catalyst containing platinum and an alkali metal, etc., with a zeolite catalyst containing copper and a catalyst containing a noble metal in a specific arrangement.
SOLUTION: The exhaust gas which is obtained from the internal combustion engine operated at such lean area that the ratio of air to fuel is above 14.7:1, is purified by using a multi-stage purifying catalysts which comprises at least two catalysts and installed in series with such arrangement that a honeycomb monolithic catalyst A coated with β -type zeolite containing Pt-component and a component of alkali metal, etc., is installed at the upstream side in the exhaust line and a honeycomb monolithic catalyst B containing Pt and/or Pd is installed at the downstream side. A layer comprising β -zeolite and/or MFI-zeolite containing Cu-component may be laminated on the β -zeolite layer of the catalyst A. The purifying conditions during the lean-burn engine operation are such that the oxygen concentration is kept above 5% and HC/NO_x ratio is adjusted to at most 10.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

THIS PAGE LEFT BLANK

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-47605

(43) 公開日 平成11年(1999) 2月23日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I
B 0 1 J 29/068	Z A B	B 0 1 J 29/068 Z A B A
B 0 1 D 53/94		21/16 A
B 0 1 J 21/16		23/44 A
23/44		29/072 A
29/072		29/46 A
審査請求 未請求 請求項の数 6 F D (全 8 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願平9-222976

(22) 出願日 平成9年(1997) 8月6日

(71) 出願人 000003997

日産自動車株式会社

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地

(72) 発明者 赤間 弘

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産
自動車株式会社内

(72) 発明者 上久保 真紀

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産
自動車株式会社内

(74) 代理人 弁理士 的場 基憲

(54) 【発明の名称】 排ガス浄化用触媒及び浄化方法

(57) 【要約】

【課題】 リーンバーンエンジンに好適に適用でき、特に低温度領域及び低HC/NO_x比の排ガス条件下であっても優れたNO_x浄化能力を発揮する排ガス浄化用触媒及び排ガス浄化方法を提供する。

【解決手段】 空燃比がリーン領域で運転される内燃機関の排気系に2個以上の触媒を直列配置して成る直列配置式多段排ガス浄化用触媒である。上流側に、白金とアルカリ金属等を含むβゼオライトを被覆したハニカム状モノリス触媒Aを配置し、その下流側に、白金、パラジウム及びロジウム等の貴金属を含有するハニカム状モノリス触媒Bを配置し、触媒Aにおけるβゼオライト被覆層の上層として、銅を含むβゼオライト及び/又はZSM5ゼオライトを含有する層を配置して成る。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 空燃比（Air/Fuel比=A/F）が14.7を超えるリーン領域で運転される内燃機関の排気系に2個以上の触媒を直列配置して成る多段式排ガス浄化用触媒であって、

上記排気系の上流側に、白金（Pt）成分を含み、且つアルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類金属から成る群より選ばれた少なくとも1種の成分を含むβゼオライトを塗布したハニカム状モノリス触媒Aを配置し、その下流側に、Pt及び／又はパラジウム（Pd）を含むハニカム状モノリス触媒Bを設置し、

上記触媒Aにおけるβゼオライト層の上層に、銅（Cu）成分を含むβゼオライト及び／又はMFIゼオライトを含む層を設けて成る触媒A'を形成して成ることを特徴とする排ガス浄化用触媒。

【請求項2】 上記Cuを含むβゼオライト及び／又はMFIゼオライトを含有する層をハニカム状モノリス担体に塗布することにより上記触媒Aとは別体の触媒A''を形成し、この触媒A''を上記触媒Aと触媒Bとの間に設置して成ることを特徴とする請求項1記載の排ガス浄化用触媒。

【請求項3】 上記アルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類金属から成る群より選ばれた少なくとも1種の成分が、カルシウム（Ca）、カリウム（K）、バリウム（Ba）、セシウム（Cs）及びランタン（La）から成る群より選ばれた少なくとも1種の成分であり、その含有量がハニカム状モノリス触媒1L当たり0.2モル～0.6モルであることを特徴とする請求項1又は2記載の排ガス浄化用触媒。

【請求項4】 上記Ptを含み、且つアルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類金属から成る群より選ばれた少なくとも1種の成分を含むβゼオライトのシリカ／アルミナ比（SiO₂/Al₂O₃モル比）が20～130であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1つの項に記載の排ガス浄化用触媒。

【請求項5】 上記Cuを含むβゼオライト及び／又はMFIゼオライトのシリカ／アルミナ比が25～80であることを特徴とする請求項1～4のいずれか1つの項に記載の排ガス浄化用触媒。

【請求項6】 請求項1～5のいずれか1つの項に記載の排ガス浄化用触媒を用いた排ガス浄化方法であって、請求項1～5のいずれか1つの項に記載の直列配置式多段触媒に、酸素濃度が5%以上で、且つ窒素酸化物と炭化水素が反応して窒素酸化物を窒素に添加するのに必要な炭化水素量と窒素酸化物量の比（HC/NO_x比）が10以下の排ガスを流通、接触させることを特徴とする排ガス浄化方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、リーン領域で運転

される内燃機関、特に自動車用エンジンからの排ガスを浄化する触媒及び方法に係り、更に詳細には、高浄化効率を実現する直列多段式型排ガス浄化用触媒及びこれを用いた排ガス浄化方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、自動車エンジンの排ガスを浄化するための触媒としては、3元触媒が幅広く用いられている。かかる3元触媒では、Pt、Pd及びRh等の貴金属成分及びセリア（CeO₂）成分をはじめとする各種成分を含有したアルミナを主成分とする触媒が主流であり、エンジンが理論空燃比の近傍で運転された場合の排ガスに対して高い浄化効率を示す。

【0003】 一方、近年、燃費向上、二酸化炭素の排出量削減の観点から、理論空燃比より高い空燃比でも運転するリーン・バーンエンジンが注目されている。このようなエンジンの排ガス（以下、「リーン排ガス」という。）は、理論空燃比近傍でのみ運転する従来エンジンの排ガス（以下、「ストイキ排ガス」という。）に比較して、酸素の含有率が高く、上記3元触媒では窒素酸化物（NO_x）浄化が不十分となる。そこで、幅広い空燃比で運転するリーン・バーンエンジンに適用可能な新触媒が望まれていた。

【0004】 かかる状況において、各種の金属成分をY型、L型、モルデナイト、MFI等のゼオライトに担持したゼオライト系触媒は、リーン排ガス中において炭化水素類（HC）の共存下でNO_xを比較的効率良く浄化できる能力を有することが知られている。この金属成分としては、銅（Cu）、コバルト（Co）、銀（Ag）、ニッケル（Ni）、鉄（Fe）等の遷移金属成分が用いられ、貴金属成分では白金（Pt）も有効であることが認められているが、中でもCuを担持したCu-ゼオライト系触媒が、高流速ガス条件下でも比較的優れたNO_x浄化能を示し、自動車のような小型移動発生源や定置型の自家発電用エンジン等の排ガス浄化への適用に期待が掛けられている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上述のような金属成分を担持したゼオライト系触媒には次の問題点があるため、リーン条件で運転される自動車排ガス浄化用触媒としては実用に至っていない。

【0006】 まず、NO_xを比較的効率良く浄化できる温度範囲が狭く、特に、150℃～300℃の比較的低い温度領域では十分なNO_x浄化能力が得られない。この問題点に対しては、例えば、Cu-ゼオライト系触媒の下層に貴金属触媒層を設けることにより、貴金属触媒層での反応熱を利用し、より低温から上層のCu-ゼオライト系触媒を作動させることが既に提案されている（特開平1-127044号公報、特開平5-68888号公報）。しかし、この場合は、下層の貴金属触媒層における酸化反応熱のために、劣化が大きくなるという

課題が生ずる。更に、貴金属触媒層でHC類を酸化消費するので、NO_x浄化率の低下を招く。この影響は、Cu-ゼオライト系触媒層に貴金属成分を共存させる場合（特開平1-31074号公報、特開平5-168939号公報）には特に大きい。

【0007】また、Pt-ゼオライト系触媒を用いれば、200～250℃の比較的低温領域でNO_x転化反応を実現できるが、N₂への転化に加えて、N₂Oへの転化も無視できず、環境上好ましくないため、単独では使用できない状況にある。更には、Cu-ゼオライト系触媒、あるいはPt-ゼオライト系触媒のいずれにおいても、HC/NO_x比が低い排ガス条件では、NO_x浄化能が不十分となる。そこで、還元剤となるHC類、アルコール類等を2次的に供給する必要性が生ずる。この場合、還元剤のタンクを別に車載するか、燃料を直接還元剤に利用することが考えられるが、いずれの場合でもエンジンの燃費が犠牲になるという課題がある。

【0008】本発明は、このような従来技術の有する課題に鑑みてなされたものであり、リーンバーンエンジンに好適に適用でき、特に低温度領域及び低HC/NO_x比の排ガス条件下であっても優れたNO_x浄化能力を発揮する排ガス浄化用触媒及び排ガス浄化方法を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、白金とアルカリ金属等を含むゼオライト系触媒、銅を含むゼオライト系触媒及び貴金属成分を含む触媒を特定の配置構成で組み合わせることにより、極めて優れたNO_x浄化能を発揮させ、上記課題が解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0010】即ち、本発明の排ガス浄化用触媒は、空燃比が14.7を超えるリーン領域で運転される内燃機関の排気系に2個以上の触媒を直列配置して成る多段式排ガス浄化用触媒であって、上記排気系の上流側に、Pt成分を含み、且つアルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類金属から成る群より選ばれた少なくとも1種の成分を含むβゼオライトを塗布したハニカム状モノリス触媒Aを配置し、その下流側に、Pt及び/又はPdを含むハニカム状モノリス触媒Bを設置し、上記触媒Aにおけるβゼオライト層の上層に、Cu成分を含むβゼオライト及び/又はMFIゼオライトを含む層を設けて成る触媒A'を形成して成ることを特徴とする。

【0011】また、本発明の排ガス浄化用触媒においては、上記Cuを含むβゼオライト及び/又はMFIゼオライトを含有する層をハニカム状モノリス担体に設けて上記触媒Aとは別体の触媒A''を形成し、この触媒A''を上記触媒Aと触媒Bとの間に配置して直列配置式3段触媒の構成とすることも可能である。

【0012】更に、本発明の排ガス浄化方法は、上述の

排ガス浄化用触媒を用いた排ガス浄化方法であって、上記直列配置式多段触媒に、酸素濃度5%以上、HC/NO_x比10以下の条件下で排ガスを流通、接触させることを特徴とする。

【0013】

【作用】本発明の触媒の代表例においては、白金とアルカリ金属等、更には銅を含むゼオライト系触媒（触媒A'）と、貴金属を含むゼオライト系触媒（触媒B）とを排気系の上流から順次直列に配置した。あるいはまた、白金とアルカリ金属等を含むゼオライト系触媒（触媒A）と銅を含むゼオライト系触媒（触媒A''）、及び貴金属を含む触媒（触媒B）とを排気系の上流側から順次直列に配置した。

【0014】ここで、触媒A又は触媒A'における白金とアルカリ金属等は、銅を含むゼオライト系触媒との組み合わせによりNO_xとHC類を濃縮し、NO_x-HC反応の頻度を高める機能を有する。更に、白金とアルカリ金属等との組み合わせは、低温からのNO_x吸着も実現するものであり、この場合、アルカリ金属等の成分は、Ptの酸化能を抑制し、且つNO_x還元浄化に必要なNO_xの濃縮により上記反応を促進する役割も担う。

【0015】上述のように、本発明の特徴の1つは、極めて強い吸着力を有するβゼオライトと白金及びアルカリ金属等を組み合わせることにより、この組み合わせにより、特異的に高い浄化効果を実現するものである。また、触媒Bは、触媒Aと触媒A'において未処理のHC類及びCOを酸化浄化する機能を有する。

【0016】

【発明の実施の形態】以下、本発明の直列配置式多段触媒について詳細に説明する。まず、各種成分・要素につき説明する。上述のように、本触媒は、A/F=14.7を超えるリーン領域で運転されるエンジン排気に適用できる触媒であって、白金を含み、アルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類金属から成る群より選ばれた少なくとも1種の成分を含むβゼオライトを塗布し、更にその上層に銅を含むβゼオライト及び/又はMFIゼオライトを含有する層を設けたハニカム状モノリス触媒A'と、白金及び/又はパラジウムを含むハニカム状モノリス触媒B、又は、白金を含み、アルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類金属から成る群より選ばれた少なくとも1種の成分を含むβゼオライトを塗布したハニカム状モノリス触媒Aと、銅を含むβゼオライト及び/又はMFIゼオライトを含有する層をハニカム状モノリス担体に形成した触媒A''と、白金及び/又はパラジウムを含むハニカム状モノリス触媒Bとを有する。

【0017】ここで、触媒A又は触媒A'に含有させるアルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類金属から成る群より選ばれた少なくとも1種の成分としては、カルシウム（Ca）、カリウム（K）、バリウム（Ba）、セシウム（Cs）及びランタン（La）から成る群より

選ばれた少なくとも1種のものであり、その含有量はハニカム状モノリス触媒1L当たり0.2~0.6モルとすることが好ましい。0.2モル未満では、NO_xの吸着、濃縮効果が不十分となり、且つ白金の酸化能が強いため、低温活性の向上効果が得られないばかりでなく、NO_x還元能に悪影響を与えることがある。一方、0.6モルを超えると、被覆効果により白金の特性が失われ、NO_xの吸着、濃縮効果が得られなくなることがある。

【0018】次に、白金を含み、アルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類金属から成る群より選ばれた少なくとも1種の成分を含むβゼオライトとしては、シリカ/アルミナ比(SiO₂/Al₂O₃モル比)が20~130のものが好ましく、また、銅を担持するβゼオライト及び/又はMFIゼオライトとしては、シリカ/アルミナ比が25~80のものが好ましく、このようにシリカ/アルミナ比を制御することにより、特にNO_xを効果的に浄化することができる。

【0019】前者の条件は、安定なゼオライト構造を保証する上で必要であり、後者でシリカ/アルミナ比が25未満になると、ゼオライトの熱安定性が不十分となり、触媒の耐熱性や耐久性が低下することがある。逆に、シリカ/アルミナ比が80を超えると、活性金属成分の担持量が少なくなり、活性点が減少して所期の触媒活性が得られなくなることがある。

【0020】なお、本発明において、上述のゼオライトは、そのまま無処理で用いることもできるが、水熱処理や再合成などによって結晶性を高めると、より安定化し、耐熱性、耐久性の高い触媒が得られるので、かかる処理を施したゼオライトを用いるのが好ましい。

【0021】また、本発明の触媒は、多層化のためハニカム形状で使用する必要があるが、この場合、ハニカム状モノリス担体に、上述のゼオライト系触媒や貴金属成分などを塗布することにより、上記触媒A、A'、A"及びBを形成する。このハニカム担体としては、一般にコーゼライト質のものが広く用いられているが、これに限定されるものではなく、金属材料から成るハニカム担体も有効であるし、触媒成分粉末そのものをハニカム状に成形することもできる。

【0022】上述のように、触媒の形状をハニカム状とすることにより、触媒と排ガスとの接触面積を大きくでき、圧力損失も抑えられるため、振動を伴い、且つ限定された空間内で多量の排ガスを処理することが要求される自動車用触媒に対しては特に有効となる。

【0023】次に、本発明の触媒の配置構成につき説明する。本発明の触媒は、上述のように、触媒A、触媒A'、触媒A"及び触媒Bを構成要素とするが、その配置としては、排ガス流の上流から触媒A+触媒Bの順、あるいはまた、触媒A+触媒A'及び触媒Bの順で直列に並べた構成を挙げることができる。

【0024】なお、上述の触媒A'においては、白金及びアルカリ金属等を含むβゼオライト層を下層とし、その上層として銅を含むβゼオライト及び/又はMFIゼオライト層を配置することが好ましい。この層構造を逆にすると、未浄化のまま排出されるNO_xが多くなり、非効率となる。

【0025】以上のような配置構成において、触媒Aは、触媒A'又はその活性成分たるCu-β及び/又はMFIゼオライトとの組み合わせにより、NO_xとHC類を濃縮し、NO_x-HC間の反応頻度を向上する役割を果たす。この場合、βゼオライトはHC類の吸着容量が大きく、且つ吸着速度も高いが、これは比較的大きい細孔径に由来するものと考えられる。

【0026】このように、本発明の特徴の1つは、βゼオライトとPt、アルカリ金属、アルカリ土類金属を組み合わせたことにあり、この組み合わせにより特異的に高い浄化効果を実現できることを見出したことにある。なお、触媒Bは、触媒A、A'又はA"において、未浄化のHC類及びCOを酸化浄化する作用を担う。従って、かかる酸化浄化を実現する触媒成分を担持させる必要があり、具体的には、Pt及び/又はPdを担持させるが、更にRhを担持させると、NO_x浄を補助するので、有効である。

【0027】次に、本発明の触媒における触媒A、A'、A"及び触媒Bの製造方法について説明する。βゼオライト又はMFIゼオライトに担持する各種金属成分の原料としては、無機酸塩、酸化物、有機酸塩、塩化物、炭酸塩、ナトリウム塩、アンモニウム塩及びアンミン錯化合物等の各種化合物を使用することができ、これらをイオン交換法、含浸法等の通常用いられる方法で上記ゼオライトに担持することができる。

【0028】通常のイオン交換法、含浸法による担持の場合、金属原料は溶液で用いることが多く、その溶液には、酸又は塩基を添加して適当にpHを調節することができ、このpH調節により好ましい結果を与える場合もあるが、本発明はかかる担持法によって制限されるものではない。なお、上述のようにして得られたゼオライト系触媒は、常法に従って、アルミナソル等のバインダーを用いてハニカム担体に塗布され、これにより、ハニカム状モノリス触媒A、A'、A"及びBが得られる。

【0029】次に、本発明の排ガス浄化方法について詳細に説明する。本発明の浄化方法は、上述してきた本発明の触媒を用いるもので、上述の直列配置式多段構造を有する本発明の触媒に、酸素濃度5%以上、HC/NO_xの比率が10以下(但し、0を含まず。)の化学量論条件で、排ガスを流通・接触させることにより、高効率のNO_x浄化を達成するものである。

【0030】本発明の浄化方法では、排ガス中のHCをゼオライト触媒表面に濃縮し高効率で活用できるが、むしろHCが過剰の場合は、HCによる被覆によりNO_x

浄化効率が低下することがある。また、排ガス中の酸素量が少ないと、ゼオライト上にHCが蓄積されたままになり、性能が劣化することがある。即ち、酸素量が5%以上で、HC量は多過ぎず、HC/NO_x比は通常の触媒に要求されるレベルよりもむしろ低い方が、長時間の触媒作用に際して高効率の浄化能を維持できる。但し、HCが全く存在しないと、NO_x還元反応が進まないのので、HC/NO_x比の下限は0を超えることが必要で、1以上が好ましく、10以下が有効である。

【0031】

【実施例】以下、本発明を実施例によって更に詳述するが、本発明はこれによって限定されるものではない。

(実施例1)

(1) ハニカム触媒Aの調製

ジニトロジアミン白金水溶液の中にSiO₂/Al₂O₃モル比が約28のNH₄型βゼオライトの粉末を添加して十分に攪拌した後、乾燥機中120℃で8時間乾燥し、更に空気気流中500℃で2時間焼成して、Ptが1.2wt%担持されたPt-βゼオライト粉を得た。

【0032】このゼオライト触媒粉にアルミナゾルと水を混合して磁性ボールミルポットに投入し、約20分間混合・粉碎してPt-βゼオライトのスラリーを得た。アルミナゾルの添加量は、Al₂O₃として、吸着水を除いたPt-βゼオライト触媒粉に対して、8wt%であった。

【0033】以上のようにして得られたスラリーを、1平方インチ断面当たり約400個の流路を持つコーゼライト質ハニカム担体0.5Lに塗布し、150℃で熱風乾燥した後、500℃で1時間焼成して触媒コート量約120g/Lのハニカム触媒を得た。該ハニカム触媒を酢酸カルシウム及び酢酸バリウムの混合水溶液に浸した後、120℃で乾燥、500℃で1時間焼成し、Ca及びBaをハニカム触媒容量1L当たりそれぞれ0.18モル及び0.21モル含有したハニカム触媒Aを得た。

【0034】(2) ハニカム触媒A'の調製

濃度0.1Mの硝酸銅水溶液にアンモニア水を添加して溶液のpHを8.5とした。この溶液中にSiO₂/Al₂O₃モル比が約45のH型MFIゼオライトの粉末を添加して十分に攪拌し、次いで、濾過して固液を分離した。上記の攪拌・濾過操作を2回繰り返すことにより、Cuをイオン交換担持したMFIゼオライト触媒ケーキを得た。このケーキを乾燥器中、120℃で24時間以上乾燥し、次いで、電気炉を用い、大気雰囲気下600℃で4時間焼成することにより、Cuが5.8wt%担持されたMFIゼオライト触媒粉を得た。

【0035】得られた触媒粉をアルミナゾル及び水と混合し、磁性ボールミルポットで20分間粉碎してスラリーとした。このスラリーを上記ゼオライト系触媒Aと同様の操作を行うことにより、1.0L容量のハニカム担

体にコーティングし、触媒A'を得た。該触媒のコート量は約250g/Lであった。

【0036】(3) ハニカム触媒Bの調製

γ-アルミナを主成分とする活性アルミナにジニトロジアミンパラジウム水溶液を加え、含浸法でPd担持した後、乾燥器中120℃で8時間乾燥、空気気流中450℃で2時間焼成し、Pdが2.8wt%担持されたPd-活性アルミナを得た。このPd-活性アルミナに活性アルミナ及び硝酸酸性ペーマイトゾルを添加混合し、磁性ボールミルポットで1時間粉碎してスラリーを得た。このスラリーを上記ゼオライト系触媒と同様にして1.2L容量のハニカム担体にコーティングした。該触媒のコート量は約80g/Lであった。

【0037】次いで、同様にして活性アルミナにジニトロジアミン白金水溶液を加え、含浸法でPt成分を担持した後、乾燥器中120℃で8時間乾燥し、空気気流中450℃で2時間焼成して、Ptが1.2wt%担持されたPt-活性アルミナ粉末を得た。このPt-活性アルミナ粉に硝酸酸性ペーマイトゾル及び水を添加混合し、磁性ボールミルポットで1時間粉碎してスラリーを得た。このスラリーを上記Pd-活性アルミナがコートされたハニカム上にコーティングし、同様に、乾燥・焼成の工程を経てハニカム触媒Bを得た。該Pt-活性アルミナのハニカム担体に対するコート量は、60g/Lであった。

【0038】上記(1)、(2)及び(3)のハニカム触媒A、A'及びBを直列に配置して触媒コンバーターに組み込み、[0.5L+1.0L+1.2L]=2.7Lの3段触媒[1]を得た。

【0039】(実施例2)

(1) ハニカム触媒A'の調製

実施例1と同様にして得たPt-βゼオライト触媒粉のスラリーを、1平方インチ断面当たり約400個の流路を持つコーゼライト質ハニカム担体1.5Lにコーティングし、実施例1と同様の工程を経て触媒コート量約45g/Lのハニカム触媒を得た。該ハニカム触媒へのCa、Ba及びKの担持も同様に行い、Ca、Ba及びKをハニカム触媒容量1L当たり、それぞれ0.21モル、0.19モル及び0.04モル含有させたハニカム触媒Aを得た。

【0040】更に、このハニカム触媒Aの上に、実施例1で得られたCu-MFIゼオライト触媒粉を含むスラリーをコーティングし、以下同様の工程により約210g/Lのコートを形成し、多層ハニカム触媒A'を得た。上記多層ハニカム触媒A'と実施例1のハニカム触媒Bとを触媒コンバーターに直列配置して組み込み、[1.5L+1.2L]=2.7Lの2段触媒[2]を得た。

【0041】(実施例3) ハニカム触媒A'のCa、Ba及びKの担持量をハニカム触媒容量1L当たり、それ

ぞれ0.02モル、0.18モル及び0.01モルとした以外は、実施例2と同様の操作を繰り返し、2段触媒[3]を得た。

【0042】(実施例4)ハニカム触媒A'のCa、Ba及びKの担持量をハニカム触媒容量1L当たり、それぞれ0.20モル、0.32モル、及び0.05モルとした以外は、実施例2と同様の操作を繰り返し、2段触媒[4]を得た。

【0043】(実施例5)Pt-βゼオライト触媒粉におけるβゼオライトをSiO₂/Al₂O₃モル比が約22.5のβゼオライトに代えた以外は、実施例2と同様の操作を繰り返し、2段触媒[5]を得た。

【0044】(実施例6)Pt-βゼオライト触媒粉におけるβゼオライトをSiO₂/Al₂O₃モル比が約125のβゼオライトに代えた以外は、実施例2と同様の操作を繰り返し、2段触媒[6]を得た。

【0045】(実施例7)実施例1のCu-MFIゼオライト触媒粉の調製において、SiO₂/Al₂O₃モル比が約45のH型MFIゼオライトの粉末をSiO₂/Al₂O₃モル比が約28のNH₄型βゼオライトの粉末に代え、その他の工程は実施例2と同様にして2段触媒[7]を得た。但し、Cu-βゼオライトのCu担持量は、6.6wt%であった。

【0046】(実施例8)実施例1のCu-MFIゼオライト触媒粉の調製において、SiO₂/Al₂O₃モル比が約45のH型MFIゼオライトの粉末をSiO₂/Al₂O₃モル比が約76のNH₄型MFIゼオライトの粉末に代え、その他の工程は実施例2と同様にして2段触媒[8]を得た。但し、このCu-MFIゼオライトのCu担持量は、4.9wt%であった。

【0047】(実施例9)ハニカム触媒A'のCa、Ba及びKを、Ba、La、及びCsの組み合わせに代え、それぞれの担持量をハニカム触媒容量1L当たり、0.2モル、0.1モル及び0.02モルとした以外は、実施例2と同様の操作を繰り返し、2段触媒[9]を得た。

【0048】(比較例1)実施例1において、ハニカム触媒Aを除いて、ハニカム触媒A' + ハニカム触媒Bを触媒コンバーターに組み込み、[1.0L + 1.2L] = 2.2Lの2段触媒Ref [1]を得た。

【0049】(比較例2)実施例1におけるSiO₂/Al₂O₃モル比が約28のNH₄型βゼオライトを、SiO₂/Al₂O₃モル比が約32のNH₄型MFIゼオライトに代え、その他の工程は実施例2と同様にして2段触媒Ref [2]を得た。

【0050】(比較例3)ハニカム触媒A'のCa、Ba及びKの担持量をハニカム触媒容量1L当たり、それ

ぞれ0.02モル、0.14モル及び0.01モルとした以外は、実施例2と同様の操作を繰り返し、2段触媒Ref [3]を得た。

【0051】(比較例4)ハニカム触媒A'のCa、Ba、及びKの担持量をハニカム触媒容量1L当たり、それぞれ0.1モル、0.35モル及び0.2モルとした以外は、実施例2と同様の操作を繰り返し、2段触媒Ref [4]を得た。

【0052】(比較例5)実施例2のPt-βゼオライト触媒粉におけるβゼオライトをSiO₂/Al₂O₃モル比が約18のβゼオライトに代えた以外は同様にして2段触媒Ref [5]を得た。

【0053】(比較例6)実施例2のPt-βゼオライト触媒粉におけるβゼオライトをSiO₂/Al₂O₃モル比が約135のβゼオライトに代えた以外は同様にして2段触媒Ref [6]を得た。

【0054】(比較例7)実施例1のCu-MFIゼオライト触媒粉の調製において、SiO₂/Al₂O₃モル比が約45のH型MFIゼオライトの粉末をSiO₂/Al₂O₃モル比が約18のNH₄型MFIゼオライトの粉末に代え、その他の工程は実施例2と同様にして2段触媒Ref [7]を得た。但し、このCu-βゼオライトのCu担持量は、8.6wt%であった。

【0055】(比較例8)実施例1のCu-MFIゼオライト触媒粉の調製において、SiO₂/Al₂O₃モル比が約45のH型MFIゼオライトの粉末をSiO₂/Al₂O₃モル比が約83のNH₄型MFIゼオライトの粉末に代え、その他の工程は実施例2と同様にして2段触媒Ref [8]を得た。但し、このCu-MFIゼオライトのCu担持量は、3.9wt%であった。

【0056】(触媒性能試験例1)直列4気筒2Lエンジンの排気ガスを用いたエンジンダイナモ装置によるライトオフ-ライトオンの繰り返しテストを上記実施例及び比較例の触媒に関して実施し、NO_x、HC、COの各成分について平均浄化率を求めた。なお、実施例及び比較例の触媒は、本試験に先立って予めエンジンリーン排ガスで600℃×100hrの前処理を行った。テスト中の触媒入口温度は、150℃～400℃であり、排ガス中のHC/NO_x比は2.5、ガス空間速度は45000h⁻¹とした。テスト中の触媒入口温度の昇温速度は30℃/min、降温速度は10℃/minであり、このときの平均HC/NO_x比は約6、排ガスO₂濃度は約10%であった。表1に、実施例及び比較例の触媒によるライトオン-ライトオフ繰り返しテストにおけるHC、CO、NO_xの平均浄化率を示す。

【0057】

【表1】

触媒	NO _x 浄化率(%)	HC浄化率(%)	CO浄化率(%)
実施例1	33.3	84.5	88.3
実施例2	35.8	85.8	89.5
実施例3	28.5	85.5	88.5
実施例4	33.3	83.9	87.9
実施例5	25.9	85.6	88.9
実施例6	30.4	84.2	87.4
実施例7	24.2	84.1	86.2
実施例8	26.1	85.1	86.1
実施例9	28.4	85.6	87.7
比較例1	10.1	82.1	86.3
比較例2	12.5	81.6	85.9
比較例3	17.8	82.8	85.8
比較例4	18.8	83.0	87.0
比較例5	19.3	85.8	86.9
比較例6	22.4	83.4	88.0
比較例7	13.6	81.6	87.6
比較例8	12.1	80.1	88.1

(平均HC/NO_x比=約6、排ガスO₂濃度=約10%)

【0058】（触媒性能試験例2）試験例1において、実施例2の触媒（エンジンリーン排ガス600℃×100hrの前処理後）を用いたテストでエンジン排ガス中のHC及びNO_x濃度を変化させて、HC/NO_x比に対するNO_x平均浄化率を求めた。得られた結果を図1に示す。図1は、HC/NO_x比（横軸）に対するNO_xの平均浄化率（縦軸）を示すもので、本発明の範囲に含まれる実施例2の触媒では、HC/NO_x比が10を超える条件下でNO_x浄化率が急激に低下しており、むしろ適度なHC量で十分に高い浄化率が得られることがわかる。

【0059】（触媒性能試験例3）試験例1の浄化性能テストにおいて、実施例2の触媒を（エンジンリーン排ガス600℃×100hrの前処理後）使い、エンジン排ガス組成の酸素濃度を2～10%の範囲で変化させて、ライトオフ・ライトオンを繰り返して10回行った後のライトオフ・ライトオンテストでのNO_x成分について平均浄化率を求めた。得られた結果を図2に示す。図2は、酸素濃度（横軸）に対するNO_xの平均浄化率（縦軸）を示すもので、酸素濃度が5%未満でライトオフ・ライトオンテストを繰り返した場合、NO_x転化性能が十分得られないことが良く分かる。即ち、本触

媒は5%以上のむしろ比較的酸素量の多い条件下で高性能を発揮する。

【0060】

【発明の効果】以上説明してきたように、本発明によれば、白金とアルカリ金属等を含むゼオライト系触媒と、銅を含むゼオライト系触媒と、HC・CO浄化触媒とを特定の配置構成とすることとしたため、リーンバーンエンジンに好適に適用でき、特に低温度領域及び低HC/NO_x比の排ガス条件下であっても優れたNO_x浄化能力を発揮する排ガス浄化用触媒及び排ガス浄化方法を提供することができる。

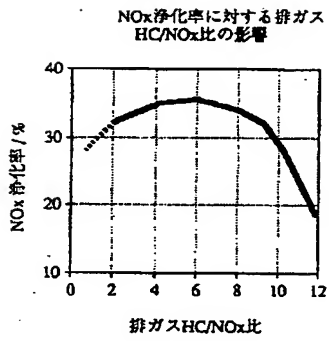
【0061】従って、本発明の排ガス浄化方法及び触媒を用いると、150℃程度の低温を含む条件で、しかも低HC/NO_x比条件の排ガス浄化が高効率で浄化可能となるため、環境汚染が少なく、経済性（燃費）に優れた自動車を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

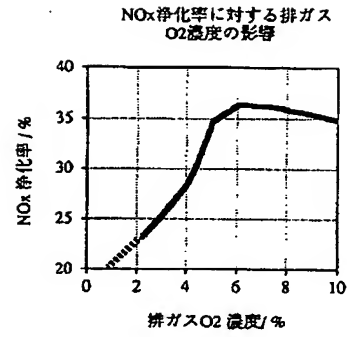
【図1】NO_x浄化率に対する排ガスHC/NO_x比の影響を示すグラフである。

【図2】NO_x浄化率に対する排ガスO₂濃度の影響を示すグラフである。

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(51)Int. Cl. ⁶

識別記号

B 0 1 J 29/46
F 0 1 N 3/24
3/28

3 0 1

F I

F 0 1 N 3/24
3/28
B 0 1 D 53/36

U

3 0 1 B
1 0 2 H
1 0 2 B
1 0 4 A